

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
平成 22 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

片桐 裕則

(独)国立高等専門学校機構 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科・教授

Next 次世代を目指す化合物薄膜太陽電池の高性能化

## §1. 研究実施体制

### (1)「片桐」グループ

① 研究代表者:片桐 裕則 ((独)長岡高等専門学校機構 電気電子システム工学科、教授)

#### ② 研究項目

- ・ CZTSSe( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ )薄膜の開発
- ・ CZTS( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )薄膜の高品質化

### (2)「仁木」グループ

① 研究分担グループ長:仁木 栄((独)産業技術総合研究所、太陽光発電工学研究センター、副センター長)

#### ② 研究項目

- ・物性・デバイスの評価
- ・界面形成技術の開発
- ・高性能化のための新材料、新構造の探索

### (3)「和田」グループ

① 研究分担グループ長:和田 隆博 (龍谷大学 理工学部 物質化学科、教授)

#### ② 研究項目

- ・第一原理計算による CZTS 系新規多元材料の電子構造の解明

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1)片桐グループでは、耐食型差動示差熱天秤システム(電気炉内に  $\text{H}_2\text{S}$  を流入することが出来る TG/DTA)を用いた熱分析を開始した。試料は、市販の厚さ  $5\mu\text{m}$  の Mo フォイル単体および同様に同時スパッタ法で作製した CZTS 混合プリカーサ(Cu-ZnS-Sn)薄膜(以下 Mo/CZTS-Pre)、さらに、CZTS の構成元素である Cu, Zn, Sn, CTS( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), ZnS の粉末である。各試料に対し、 $\text{N}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$  の両者の雰囲気下で測定し、硫化昇温過程に特有な情報を抽出することを試みた。なお、昇温レートは実プロセス同様  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、最高保持温度は  $580^\circ\text{C}$ 、保持時間は 4 時間とした。Mo/CZTS-Pre を用いた熱分析前後の XRD 測定結果の比較より、熱分析後には CZTS の 3 強線が観察されており、本システムで Mo/CZTS-Pre が硫化され CZTS 薄膜が作製できることを確認している。Mo 単体および Mo/CZTS-Pre の TG 測定結果の比較より、 $300^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  程度までの間で、急激な CZTS プリカーサの硫化が起きること、最高温度到達後の 90 分程度の間、緩やかな硫黄の取り込みを示唆する TG の増量を確認した。さらに、Mo/CZTS-Pre の DTA における  $347^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークおよび  $441, 471, 491^\circ\text{C}$  付近の変曲点は、TG の変化をともなうことに加えて、S. Schorr らの文献で報告されているように CZTS の生成温度範囲内であるため、CZTS の硫化反応に由来するものと考えられる。これらの分析結果を、硫化条件の最適化に反映させて行く予定である。

熱分析と並行して、CZTS セル作製のベース技術を確立するため、化合物 CZTS ターゲットによるシングルスパッタ・硫化法による光吸収層の作製を開始した。従来の多源同時スパッタ・硫化法では、CZTS 薄膜を作製するにあたって組成及びモホロジーの再現性に問題があり、界面層を初めとした周辺技術の最適化に支障を来していた。本研究では、CZTS プリカーサ作製専用の RF スパッタ装置を導入した。100mm $\square$ 基板を用いた製膜予備実験より、基板回転中心からの距離に応じて、25mm $\square$ プリカーサ 16 枚が 3 種類の組成を持つグループ(A:4 枚, B:8 枚, C:4 枚、計 16 枚)に分類されることが明らかとなった。組成のそろった各シリーズの 4 枚を常に 1 組として、硫化処理を施すことによって組成及びモホロジーの均質な CZTS 薄膜を作製できるようになった。硫化には、従来の Cold Wall タイプではなく、抵抗線加熱とゴールドミラーを併用した均温熱処理装置を用いた。本装置では、 $500\pm 2^\circ\text{C}$  の温度範囲で 25mm $\square$ プリカーサを 8 枚まで同時に硫化処理することが可能である。硫化後の試料には直ちに CBD-CdS を堆積し、 $200^\circ\text{C}$  30 分の大気アニール処理を施した後、室温まで自然冷却後真空デシケータ内で保存することとした。反応ガス雰囲気:硫化水素 5%窒素バランス、ガス流量:10 sccm、硫化設定温度: $540^\circ\text{C}$ 、昇温速度: $40^\circ\text{C}/\text{分}$ 、硫化保持時間:1 時間、降温速度:自然冷却( $100^\circ\text{C}$ まで約 1 時間)を固定し、CBD-CdS の堆積時間をパラメータとして、SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO 構造のセルを作製した。CdS 堆積時間は 10, 15, 20, 25 分である。本研究室のプロセスでは、25mm $\square$ 試料中で 20 個前後のセルを構成することができる。

各試料中、変換効率上位 3 セルの直列抵抗平均値はそれぞれ 6.4, 7.3, 10,  $9.5\Omega\text{cm}^2$  であっ

た。CdS 堆積時間の増加とともに直列抵抗が上昇し飽和する傾向が確認できる。さらに、短絡電流密度は、CdS 堆積時間の増加とともに減少している。これは、外部量子効率スペクトル測定より、CdS 膜厚の増加とともに 500nm 付近の吸収分が増加したためであった(図 1)。一方、短絡電流密度が最大であった試料では、開放電圧が最小であった。これらより、太陽電池出力特性を最大とするためには、CdS/i-ZnO で構成するダブルバッファ層に関して、電気的特性、光学的特性を考慮したデバイスとしての最適化が必須である。

### 3. トップデータセルの特性 540°C

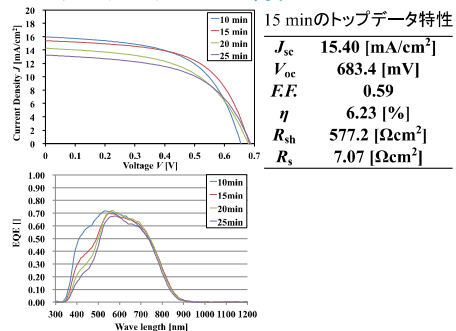


図 1 CBD-CdS 堆積時間をパラメータとした J-V, EQE 特性

(2) 仁木グループでは、CZTSSe 系薄膜太陽電池のための、物性・デバイス評価、界面形成の開発、および新材料、新構造の探索を軸に研究開発を進めている。24 年度は、CZTSe 薄膜の組成制御および、太陽電池特性に与える Na 効果を、同時蒸着法により製膜した薄膜を利用して調査した。

CZTS においては、その組成が効率に大きな影響を与えることを片桐グループが既に報告しており、仁木グループでは CZTSe 太陽電池は、化学量論比 ( $Zn/Sn=1$ ,  $Cu/(Zn+Sn)=1$ ) からずれた組成 ( $Zn/Sn\sim 1.6$ ,  $Cu/(Zn+Sn)\sim 0.8$ ) において最も大きな変換効率を示すことを 23 年度に示した。同時蒸着法においては、供給元素は CZTSe 薄膜においては、Cu, Zn, Sn, Se を独立制御して供給が可能であり、供給量を変化させて CZTSe 薄膜の成長を試みた。その結果を図 2 に示す。図 2 に示す通り、供給量を独立に変化させているにもかかわらず、 $ZnSe\cdot Cu_2ZnSnSe_4$  上に組成が自動的に決定されることを明らかにした。(Se は常に過剰供給し、その結果組成は常に 50% 前後であった。)つまり、CZTSe 組成は  $(Cu_{2x}ZnSn_xSe_{(1+3x)})$  のように表現でき、Se 過剰供給下では、組成比が  $[Cu]:[Sn]=2:1$  に自動的に決まることが分かった。図 2 では、CuSe, ZnSe および SnSe を頂点とする三角プロットを示したが、これは常に薄膜の Se 組成が 50% である場合有効であり、実際の化合物  $Cu_2Se$ ,  $ZnSe$ ,  $SnSe_2$  を用いた三角プロットもよく利用される。ただし、 $ZnSe\cdot Cu_2ZnSnSe_4$  ラインは二つの三角プロットに共通に存在する。

CIGS 太陽電池では、Na の存在により高効率化が達成されることが知られているが、CZTSSe 系材料では、Na 効果についての検証はほとんどない。そこで、CZTSe 太陽電池の変換効率と、組成および Na 量に関する調査を行った。上述したとおり、CZTSe 薄膜の組成は、 $ZnSe\cdot Cu_2ZnSnSe_4$  ライン上に  $Cu_{2x}ZnSn_xSe_{(1+3x)}$  と表現できるための組成は、一つのパラメータで表現できる。ここでは、 $TP = ([Sn]/[Zn] + [Cu]/2[Zn])/2$  とライン上への投影するパラメータを用いて組成を表現した。(TP=0 は ZnSe, TP=1 は  $Cu_2ZnSnSe_4$ ) 図 3 にその関係を示すが、横軸として CZTSe 薄膜の組成、縦軸に Na 組成を示し、変換効率を色で示した。図に示した通り、TP=0.6 および  $[Na]=2\%$  付近で高い効率が得られることが分かった。

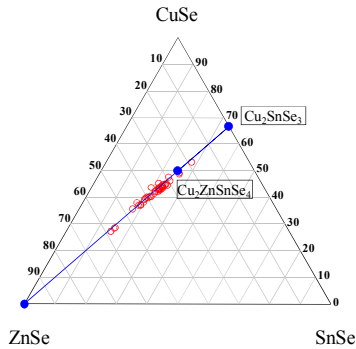


図 2、CZTSe 薄膜の組成の三角プロット

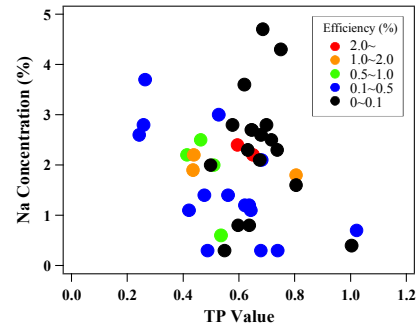


図 3、変換効率と、組成・Na 量の関係

(3) 和田グループでは、第 1 原理計算による新規多元材料の電子構造の解明を目標としている。ケステライト型構造の CZTS 系化合物とカルコパイライト構造を持つ  $\text{CuInSe}_2$ (CIS)系中での構成元素の拡散に関する知見を得るために、本年度は第一原理計算を用いて、Cu 空孔が存在する CIS 中の Cu 及び In が近接する Cu 空孔に移動するときの活性化エネルギーや遷移状態について検討した。図 4(a)に CIS 中の Cu の移動に伴うエネルギー変化を示す。移動前の全エネルギーを 0 eV にしている。Cu 拡散による活性化エネルギーは 1.06 eV である。この値は実験で求められた値とよく一致した。それに対して、図 4(b)に示した CIS 中の In が近接する Cu 空孔へ移動するときの活性化エネルギーは 1.70 eV で、これは Cu 拡散の場合よりかなり大きい。このことは、CIS 中では In 拡散が Cu 拡散よりも起こりにくいことを意味する。また、In の移動前と移動後のエネルギー差は 1.08 eV である。このことは In が Cu 空孔に移動して  $\text{In}_{\text{Cu}}$  を形成するとエネルギーが高くなることを意味する。

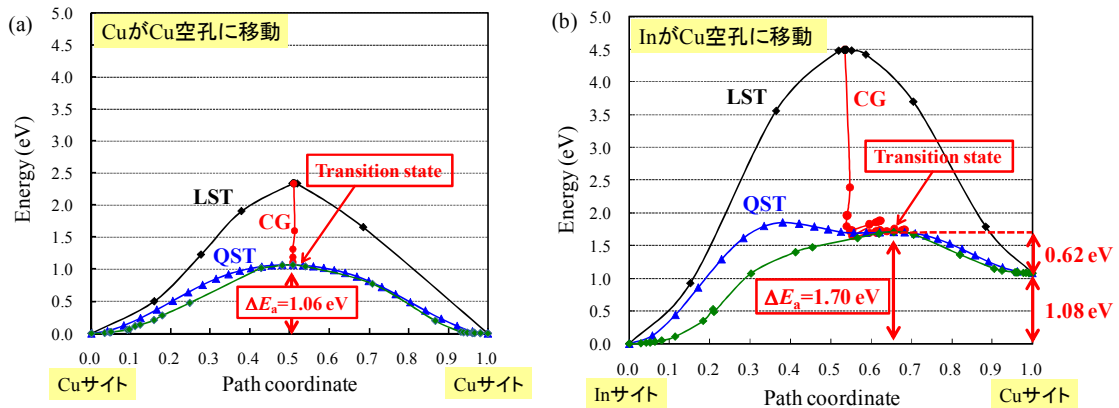


図 4.  $\text{CuInSe}_2$  結晶中の Cu(a)と In(b)が Cu 空孔に移動する際のエネルギー変化

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, "Ternary and multinary Cu-chalcogenide photovoltaic materials from  $\text{CuInSe}_2$  to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and other compounds", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20, pp. 520-525, 2012. (DOI: 10.1002/pip.2183)
2. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles study of diffusion of Cu and In atoms in  $\text{CuInSe}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 04CR01, 2013. (DOI: 10.7567/JJAP.52.04CR01)
3. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles calculations of diffusion of constituent atoms in  $\text{CuGaSe}_2$ ", *Phys. Status Solidi (c)*. (in press).

**(3-2) 知財出願**

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)